

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-343349

(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int.Cl.

C08J 3/20

C08J 3/20

C08J 3/20

B29D 31/00

C08J 7/04

C08K 3/36

C08L 23/00

C08L 25/04

C08L 33/00

C08L 69/00

C08L101/00

// B29C 45/00

B29C 47/00

B29C 49/00

B29K105:32

B29K503:04

B29L 31:30

(21)Application number : 11-051015

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1999

(72)Inventor : KIYONO TAKASHI  
HANDA KOICHI

(30)Priority

Priority number : 10 88419 Priority date : 01.04.1998 Priority country : JP

## (54) RESINOUS WINDOW AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resinous window used in e.g. a vehicle and having both assured strength or rigidity and transparency.

SOLUTION: There is provided a resinous window prepared by molding under heating a resin composition obtained by mixing silica microparticles having a diameter equal to or smaller than the wavelength of visible light and dispersed in a solvent with a transparent amorphous organic polymer dissolved in a solvent or by mixing the silica microparticles in the course of forming the amorphous organic polymer. There is also provided a resinous window prepared by dissolving the above resin composition in a solvent, applying the solution to a transparent resin sheet and drying the wet film at an atmosphere temperature of 18-25° C and at a drying rate of 16-32 kg/m2hr, and having a silica concentration of 50-92 wt.% on the uppermost layer and having a concentration gradient in which the silica concentration gradually decreases toward the direction from the surface to the inner center.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343349

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 J 3/20	C E Y	C 0 8 J 3/20	C E Y
	C E S		C E S
	C E T		C E T
B 2 9 D 31/00		B 2 9 D 31/00	
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-51015	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成11年(1999)2月26日	(72) 発明者	清野 俊 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-88419	(72) 発明者	半田 浩一 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
(32) 優先日	平10(1998)4月1日	(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外8名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 樹脂製ウィンドウ及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 車両等に用いられる樹脂製ウィンドウであって、該ウィンドウの強度又は剛性と透明性を同時に確保することを目的とする。

【解決手段】 本発明の樹脂製ウィンドウは、溶剤に分散した可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子と溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子とを混合すること、または前記シリカ微粒子を非結晶有機高分子の生成過程で混合することにより得られた樹脂組成物を加熱成形して成る。更に本発明の他の樹脂製ウィンドウは、前記樹脂組成物を、溶剤に溶解し、透明樹脂板上に塗布し、18～25℃の雰囲気温度でかつ16～32kg/m<sup>2</sup>・hrの乾燥速度で乾燥せしめてなる樹脂製ウィンドウであって、該樹脂製ウィンドウの最表層にシリカ濃度50～92重量%を有し、該ウィンドウの厚さ方向に関して、表面から内部中心方向に向かって該シリカ濃度が漸減する濃度勾配を有する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 溶剤に分散した可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子と、溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子とを混合することにより、または、前記シリカ微粒子を非結晶の有機高分子の生成過程で混合することにより得られる樹脂組成物を加熱成形して成ることを特徴とする、樹脂製ウィンドウ。

【請求項 2】 溶剤に分散した可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子と、溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子とを混合することにより、または、前記シリカ微粒子を非結晶の有機高分子の生成過程で混合することにより得られる樹脂組成物を溶剤に溶解して得た樹脂溶液を、透明樹脂板上に塗布し、18～25℃の雰囲気温度でかつ16～32kg/m<sup>2</sup>・時の乾燥速度で乾燥せしめてなる樹脂製ウィンドウであって、該樹脂製ウィンドウの最表層に50～92重量%のシリカ微粒子を含有し、該ウィンドウの厚さ方向に関して、表面から内部中心方向に向かって該シリカ微粒子の含有量が漸減する濃度勾配を有することを特徴とする、樹脂製ウィンドウ。

【請求項 3】 最表面層に70～80重量%のシリカ微粒子を含有し、ウィンドウの厚さ方向に関して、表面から内部中心方向に向かって該シリカ微粒子の含有量が減少する濃度勾配を有することを特徴とする請求項2記載の樹脂製ウィンドウ。

【請求項 4】 シリカ微粒子の粒径が、10nm～20nmであることを特徴とする、請求項1～3いずれかの項記載の樹脂製ウィンドウ。

【請求項 5】 シリカ微粒子の粒径が、5nm～10nmであることを特徴とする、請求項1～3いずれかの項記載の樹脂製ウィンドウ。

【請求項 6】 シリカ微粒子は、表面に水酸基を有する水系分散のシリカ微粒子であることを特徴とする請求項1～5項記載の樹脂製ウィンドウ。

【請求項 7】 透明な非結晶の有機高分子が、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂から成る群より選ばれる透明な非結晶の有機高分子のオリゴマー又はポリマー樹脂であることを特徴とする、請求項1～6いずれかの項記載の樹脂製ウィンドウ。

【請求項 8】 透明な非結晶の有機高分子が、メタロセン触媒を使用して合成したポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする、請求項7記載の樹脂製ウィンドウ。

【請求項 9】 更に、有機シラン系ハードコート剤から成るコート層をウィンドウ表面の片面又は両面に備えることを特徴とする、請求項8記載の樹脂製ウィンドウ。

【請求項 10】 溶剤に分散した可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子と、溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子とを混合することにより、または前記シ

リカ微粒子を非結晶有機高分子の生成過程で混合することにより得られる樹脂組成物を加熱成形することの特徴とする、樹脂製ウィンドウの製造方法。

【請求項 11】 加熱成形を、溶融押出成形法、射出成形法又はブロー成形法で行なうことを特徴とする、請求項10記載の製造方法。

【請求項 12】 最表層にシリカ濃度50～92重量%を有し、該シリカ濃度が中心方向に漸減する濃度勾配を有する樹脂製ウィンドウの製造方法であって、溶剤に分散した可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子と溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子を混合することにより、または前記シリカ微粒子を非結晶の有機高分子の生成過程で混合することにより、樹脂組成物中のシリカ微粒子と有機高分子の重量%比が41/59～79/21の樹脂組成物を得、得られた樹脂組成物を溶剤で希釈して樹脂溶液を調製し、

調製した樹脂溶液を透明樹脂板上に塗布し、次いで18～25℃の雰囲気温度でかつ16～32kg/m<sup>2</sup>・時の乾燥速度で乾燥することを特徴とする、樹脂製ウィンドウの製造方法。

【請求項 13】 樹脂組成物を溶剤に溶解した樹脂溶液を、透明樹脂板上にディッピング法、フローコート法、キャスト法又はスピンコート法により塗布し、雰囲気温度で乾燥することを特徴とする、請求項12記載の製造方法。

【請求項 14】 シリカ微粒子の粒径が、10nm～20nmであることを特徴とする、請求項10～13いずれかの項記載の製造方法。

【請求項 15】 シリカ微粒子の粒径が、5nm～10nmである、請求項10～13いずれかの項記載の製造方法。

【請求項 16】 透明な非結晶の有機高分子が、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂から成る群より選ばれる透明な非結晶の有機高分子のオリゴマー又はポリマー樹脂であることを特徴とする、請求項10～15いずれかの項記載の製造方法。

【請求項 17】 透明な非結晶の有機高分子は、メタロセン触媒を使用して合成したポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする、請求項16記載の製造方法。

【請求項 18】 更に、有機シラン系ハードコート剤で、ウィンドウ表面の片面又は両面を表面コート処理することを特徴とする、請求項17記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂製ウィンドウ及びその製造方法に関し、更に詳しくは、透明樹脂の光線透過率を低減することなく、剛性向上、熱膨張率低

減、表面硬度向上を実現しうるシリカ微粒子分散配合の樹脂製ウィンドウ及びその製造方法に関する。

#### 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】ガラスは自動車の外形の大部分を占め、運転上および外観上重要な部品であり、各種折曲ガラスの出現により形状自由度が大きくなり、使用面積は更に増加している。このため、軽量化と安全性の双方が同時に要求されている。

【 0 0 0 3 】樹脂ガラスは無機ガラスに比べ弾性率が小さいので、大きな窓ガラス部品には適用が困難であった。これに対して従来は、樹脂ガラスに補強材としてガラス繊維を添加して剛性を向上させたとしても、ガラス繊維の繊維径が約 10 ミクロンもあり、長さも約 200 ミクロンもあるので可視光線が透過されず、反射されて不透明となる。このため安全上の視界確保が難しく、実用的でなかった。

【 0 0 0 4 】また、樹脂ガラスは無機ガラスに比べ、表面硬度が小さいので、ワイパーで擦ると傷がつき、窓ガラス部品には適用が困難であった。これに対して、樹脂ガラスに有機シラン系の表面硬化処理を施している従来例がある。しかし、この処理でも表面硬度は不足し、長時間用いると耐傷付き性が不充分であった。

【 0 0 0 5 】また、有機ガラスの剛性向上と表面硬度確保のために有機ガラス表面に無機ガラスを積層して得られた部品があるが、夏になると有機ガラスと無機ガラスとの熱膨張差で界面剥離をするために視界確保が困難となり、実用的でなかった。

【 0 0 0 6 】最近では、電子部品の樹脂製記憶デスクの表面硬化と剛性向上のために、シリカのスパッタリングを行う例があるが、これは、樹脂基盤表面に真空中でシリカ原子を付着させるので、大きな部品には適用できず、生産性が低かった。

【 0 0 0 7 】また、分子レベルの複合材料による樹脂特性の改良が注目されるようになり、代表的な発明に、豊田中研他らの「ポリアミド複合材料及びその製造方法（特公平 7 - 4 7 6 4 4）」が挙げられる。

【 0 0 0 8 】これは、樹脂の無機充填材にモンモリナイトを使用し、モンモリナイトの層間にナイロンの原料カプロラクタムを含浸させて重合させ、ナイロンポリマーと充填材のコンポジットを得る方法である。物性向上は期待できるが、透明ガラスの製法としては吸湿性の点や、表面硬度の点で実用的でない。

【 0 0 0 9 】そのほかに、クラレによる「樹脂組成物、その製法および積層体（特開平 5 - 8 6 2 4 1）」には、粘土に EVA を含浸し、ポリアミドと熔融混練して PP と積層フィルムを得る方法が開示されている。

【 0 0 1 0 】また東ソーによる「ポリアリーレン複合材料およびその製造方法（特開平 5 - 1 9 4 8 5 1）」には、層状ケイ酸塩とポリアリーレンスルフィド複合材料の製法が、三菱化成による「ポリアミド樹脂組成物およ

びその製造方法（特開平 5 - 3 0 6 3 7 0）」には、層状リン酸塩誘導体とポリアミドモノマーを加熱重合して得られるポリアミド樹脂組成物の製造方法が開示されている。

【 0 0 1 1 】更に、カルブ工業による「複合材料、その製造方法および該複合材料を含有する樹脂成形材料（特開平 6 - 4 1 3 4 6）」には、モンモリロナイトとビニル系高分子化合物で複合材料を製造する方法が、さらに、ユニチカの「強化ポリアミド樹脂組成物およびその製造方法（特開平 6 - 2 4 8 1 7 6）」には、フッ素雲母とポリアミドモノマーを加熱重合して得られるポリアミド樹脂複合材料の製法が、また、東洋紡の「熱可塑性ポリエステル組成物、その製造方法およびその成形品（特開平 7 - 2 6 1 2 3）」には、粘土とポリエステル樹脂複合材の製法が開示されている。

【 0 0 1 2 】これらはすべて、粘土やタルク等の無機充填材の層状物質に高分子化合物を層間にインターカレートしたものである。これらのナノコンポジットもまた強度特性向上は期待できるが、透明ガラスとしては、吸湿性の点や、透明性不足、表面硬度不足の点で実用的でない。

【 0 0 1 3 】更に従来、透明基板の上にオルガノアルコキシシランにシリカを混合してシリカを塗布した（積層した）だけのもの（塗装工学 vol. 32, No. 4, P144（1997）「無機系ハードコート剤」）や、透明樹脂にシリカ粒子を均一に混ぜ込んだもの（塗装工学 vol. 32, No. 4, P137（1997）「シリコンハードコート」の P140）もすでに公知である。

【 0 0 1 4 】しかし、従来のいずれの方法も、以下に詳しく述べるように、本発明の特定方法で樹脂組成物を製造したり、樹脂製ウィンドウの表層にシリカ粒子の濃度勾配を形成し、その濃度勾配を最適化することについては開示も示唆も存在しない。

#### 【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】有機ガラスは強度、剛性が無機ガラスに比べ小さく、大きな窓ガラスに使用するには、無機ガラスよりも厚さを増すことが必要となり、軽量化の効果が少なくなる。そのため、本発明は、有機ガラスの強度、剛性を向上させることを課題とする。

【 0 0 1 6 】また、有機ガラスは表面に傷が付きやすいため、表面硬化処理を行っていたが、有機シラン系処理では表面硬度不足で、長時間使用すると傷が付きやすい。このため本発明は、更に有効な表面硬化を有することも課題とする。

【 0 0 1 7 】更に、有機ガラスは無機ガラスに比べ熱膨張率が大きく、車の窓ガラスは寸法が大きいため、夏になると有機ガラスの熱膨張で表面が波打ちをおこす。このため視界確保が不十分となり、そのような窓ガラスは

使用されなかった。従って、熱膨張を減少させた樹脂製ウィンドウを得ることも本発明の課題である。

【0018】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の樹脂製ウィンドウは、溶剤に分散した可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子と、溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子とを混合することにより、または、前記シリカ微粒子を非結晶の有機高分子の生成過程で混合することにより得られる樹脂組成物を加熱成形して成ることを特徴とする。

【0019】請求項2記載の樹脂製ウィンドウは、溶剤に分散した可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子と、溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子とを混合することにより、または、前記シリカ微粒子を非結晶の有機高分子の生成過程で混合することにより得られる樹脂組成物を溶剤に溶解して得た樹脂溶液を、透明樹脂板上に塗布し、18～25℃の雰囲気温度でかつ16～32kg/m<sup>2</sup>・時の乾燥速度で乾燥せしめてなる樹脂製ウィンドウであって、該樹脂製ウィンドウの最表層に50～92重量%のシリカ微粒子を含有し、該ウィンドウの厚さ方向に関して、表面から内部中心方向に向かって該シリカ微粒子の含有量が漸減する濃度勾配を有することを特徴とする。

【0020】請求項3記載の樹脂製ウィンドウは、請求項2記載の樹脂製ウィンドウにおいて、最表面層に70～80重量%のシリカ微粒子を含有し、ウィンドウの厚さ方向に関して、表面から内部中心方向に向かって該シリカ微粒子の含有量が減少する濃度勾配を有することを特徴とする。

【0021】請求項4記載の樹脂製ウィンドウは、請求項1～3いずれかの項記載の樹脂製ウィンドウにおいて、シリカ微粒子の粒径が、10nm～20nmであることを特徴とする。

【0022】請求項5記載の樹脂製ウィンドウは、請求項1～5いずれかの項記載の樹脂製ウィンドウにおいて、シリカ微粒子の粒径が、5nm～10nmであることを特徴とする。

【0023】請求項6記載の樹脂製ウィンドウは、請求項1～5いずれかの項記載の樹脂製ウィンドウにおいて、シリカ微粒子がシリカ表面に水酸基を持つ水系分散のシリカ微粒子であることを特徴とする。

【0024】請求項7記載の樹脂製ウィンドウは、請求項1～6いずれかの項記載の樹脂製ウィンドウにおいて、透明な非結晶の有機高分子が、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂から成る群より選ばれる透明な非結晶の有機高分子のオリゴマー又はポリマー樹脂であることを特徴とする。

【0025】請求項8記載の樹脂製ウィンドウは、請求項7記載の樹脂製ウィンドウにおいて、透明な非結晶の

有機高分子が、メタロセン触媒を使用して合成したポリオレフィン系樹脂であるシンジオタクチックポリプロピレン樹脂であることを特徴とする。

【0026】請求項9記載の樹脂製ウィンドウは、請求項8記載の樹脂製ウィンドウにおいて、更に、有機シラン系ハードコート剤から成るコート層を、ウィンドウ表面の片面又は両面に備えることを特徴とする。

【0027】請求項10記載の樹脂製ウィンドウの製造方法は、溶剤に分散した可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子と、溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子とを混合することにより、または前記シリカ微粒子を非結晶有機高分子の生成過程で混合することにより得られる樹脂組成物を加熱成形することを特徴とする。

【0028】請求項11記載の樹脂製ウィンドウの製造方法は、請求項10記載の樹脂製ウィンドウの製造方法において、加熱成形を、溶融押出成形法、射出成形法又はブロー成形法で行なうことを特徴とする。

【0029】請求項12記載の樹脂製ウィンドウの製造方法は、最表層にシリカ濃度50～92重量%を有し、該シリカ濃度が中心方向に漸減する濃度勾配を有する樹脂製ウィンドウの製造方法であって、溶剤に分散した可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子と溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子を混合することにより、または前記シリカ微粒子を非結晶の有機高分子の生成過程で混合することにより、樹脂組成物中のシリカ微粒子と有機高分子の重量%比が41/59～79/21の樹脂組成物を得、得られた樹脂組成物を溶剤で希釈して樹脂溶液を調製し、調製した樹脂溶液を透明樹脂板上に塗布し、次いで18～25℃の雰囲気温度でかつ16～32kg/m<sup>2</sup>・時の乾燥速度で乾燥することを特徴とする。

【0030】請求項13記載の樹脂製ウィンドウの製造方法は、請求項12記載の樹脂製ウィンドウの製造方法において、樹脂組成物を溶剤に溶解した樹脂溶液を、透明樹脂板上にデッピング法、フローコート法、キャスト法又はスピンコート法により塗布し、雰囲気温度で乾燥することを特徴とする。

【0031】請求項14記載の樹脂製ウィンドウの製造方法は、請求項10～13いずれかの項記載の樹脂製ウィンドウの製造方法において、シリカ微粒子の粒径が、10nm～20nmであることを特徴とする。

【0032】請求項15記載の樹脂製ウィンドウの製造方法は、請求項10～13いずれかの項記載の樹脂製ウィンドウの製造方法において、シリカ微粒子の粒径が、5nm～10nmであることを特徴とする。

【0033】請求項16記載の樹脂製ウィンドウの製造方法は、請求項10～15いずれかの項記載の樹脂製ウィンドウの製造方法において、透明な非結晶の有機高分子が、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂から成る群より選

ばれる透明な非結晶の有機高分子のオリゴマー又はポリマー樹脂であることを特徴とする。

【0034】請求項17記載の樹脂製ウィンドウの製造方法は、請求項16記載の樹脂製ウィンドウの製造方法において、透明な非結晶の有機高分子が、メタロセン触媒を使用して合成したポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする。

【0035】請求項18記載の樹脂製ウィンドウの製造方法は、請求項17記載の樹脂製ウィンドウの製造方法において、更に、有機シラン系ハードコート剤で、ウィンドウ表面の片面又は両面を表面コート処理することを特徴とする。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳しく説明する。一般に、有機ガラスの強度、剛性を向上させるためには、樹脂を構成している高分子の分子構造から考えて、高強度で剛直な分子を使用することがあるが、樹脂の結晶性が高くなると透明性が低下するという一面がある。

【0037】このため非結晶性で透明な樹脂の強度、剛性を改良するため、本発明においては、透明性を確保する可視光線波長、即ち約380nm以下の直径を有するシリカ微粒子を、透明な非結晶有機高分子に分散混合することにより、上記課題を解決した。

【0038】通常、シリカ微粒子を溶融した樹脂に混練すると凝集を生じ、不透明となる。このため、本発明においては、まず、溶剤に分散したシリカ微粒子と、溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子とを混合し、凝固用溶剤で沈降せしめてシリカと有機高分子との樹脂組成物を得る（以下、第一製法という）。この製法の場合、シリカ微粒子の混合量が一定量以上に増加すると、凝集を起こす場合がある。このような場合には、本発明の他の製法が好ましく用いられる。すなわち、透明な非結晶の有機高分子を生成する過程において、溶剤に分散せしめたシリカ微粒子を添加して反応系を混合し、次いで凝固用溶剤で沈降させてシリカ微粒子と有機高分子との樹脂組成物を得る製法である（以下、第二製法という）。この第二製法における高分子生成のための重合反応は、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、塊状重合のいずれであっても良い。

【0039】本発明におけるシリカ微粒子の粒径（直径）は、可視光線波長の最小値以下、すなわち380nm以下である。シリカ微粒子の粒径を前記のように規定したのは、本発明の樹脂製ウィンドウの透明性を担保するためである。本発明におけるシリカ微粒子の粒径は、可視光線波長以下であるが、好ましい粒径は10nm～20nmである。この粒径範囲のシリカ微粒子を用いて製造した本発明の樹脂製ウィンドウは、全光線透過率およびロックウェル硬度が特に高いからである。

【0040】更に、混合するシリカ微粒子の粒径をより

小さくすることにより、隣り合う高分子の分子間の空間にシリカ微粒子が配置することとなり分散性がより向上し、透明性向上、表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張係数の低減を大きくできる等の特性向上が可能であるため、特に、シリカ微粒子の粒径を5nm～10nmとすることが好ましい。

【0041】シリカ微粒子の形状は、球形、板状又は針状のいずれであってもよい。第一製法及び第二製法における透明な非結晶の有機高分子は、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などの透明な有機高分子のオリゴマー又はポリマー樹脂である。

【0042】特に、透明な非結晶の有機高分子として、メタロセン触媒を使用して合成したポリオレフィン系樹脂であるシンジオタクチックポリプロピレン樹脂が好ましい。従来のポリプロピレンに比べて、透明性がより良好なシンジオタクチックポリプロピレン樹脂を用いて、混合するシリカ微粒子の粒径をより小さくすることにより、隣り合う高分子の分子間の空間にシリカ微粒子が配置することで分散性がより向上し、透明性維持、表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張係数の低減を大きくできる等の特性向上が更に可能である。

【0043】また更に、メタロセン触媒を使用して合成したシンジオタクチックポリプロピレン樹脂を用いた樹脂製ウィンドウの製造工程で、ウィンドウ板の片面または両面に、有機シラン系ハードコート剤で表面コート硬化処理をすることが望ましい。有機シラン系ハードコート剤で表面をコートすることにより、表面硬度はシリカ微粒子のみの場合よりもらさに向上し、更に有機シラン系ハードコート剤に紫外線吸収剤を添加することにより、紫外線カットによりシンジオタクチックポリプロピレン樹脂基材の耐候性の向上効果が期待できる。

【0044】特に、第二製法においては、透明な非結晶の有機高分子を生成するモノマー（例えばアクリル系樹脂を得る場合には、メタクリル酸メチル）を前記した重合方法で重合させるが、この重合過程において本発明で規定するシリカ微粒子を添加混合する。

【0045】前記第一製法における2種の溶剤、すなわちシリカ微粒子を分散させる溶剤と、透明な非結晶の有機高分子を溶解する溶剤とは同一種類でも異っていてもよく、シリカ微粒子を分散できそして上記有機高分子を溶解できる溶剤であれば如何なる種類の溶剤であってもよい。

【0046】同様に第二製法における2種の溶剤、すなわちシリカ微粒子を分散させる溶剤と透明な非結晶の有機高分子を生成するモノマーおよび生成したポリマーを溶解する溶剤とは同一種類でも異っていてもよく、シリカ微粒子を分散でき且つ上記モノマーおよび生成したポリマーを溶解できる溶剤であれば如何なる種類の溶剤であってもよい。

【0047】上記第一製法および第二製法で得られた樹脂組成物は、シリカ微粒子の粒子表面が有機高分子で覆われている。従って、この樹脂組成物を用いて成形した樹脂製ウィンドウは、シリカ微粒子が良好に分散しており、透明性も良好である。

【0048】本発明の樹脂製ウィンドウは、上記の第一製法又は第二製法により得られた樹脂組成物を、大小、曲面形状に応じて加熱成形し、例えば溶融押出成形法、射出成形法又はブロー成形法等によって成形することで、成形品となる。得られた成形品の熱膨張率は、透明な非結晶の有機高分子に比べて減少が大きくなった。

【0049】表層を特に硬度の高い樹脂製ウィンドウとするには、上記の第一の製法又は第二の製法により得られた樹脂組成物を使用して、最表層に50重量%～92重量%の高濃度のシリカ微粒子含有層を備え、該ウィンドウの厚さ方向に関して、表面から内部中心方向に向かってシリカ濃度が漸減する勾配を有するようにする。最表層のシリカ微粒子濃度が92重量%超ではバインダーの樹脂分が少ないので脆くなり、一方50重量%未満では表面硬度が不足する。特に最表層はシリカ微粒子濃度が70～80重量%であることが望ましい。

【0050】上記のような表層にシリカ微粒子の濃度勾配(50重量%～92重量%、好ましくは70～80重量%)を有する樹脂製ウィンドウを製造するには、まず前記第一製法又は第二製法により得られた樹脂組成物を溶剤に希釈し、樹脂溶液を調製する。得られた樹脂溶液を透明樹脂板、例えばアクリル樹脂板に塗布し、次いで18～25℃の雰囲気温度でかつ16～32kg/m<sup>2</sup>・時の乾燥速度で乾燥する。この操作により樹脂製ウィンドウの表層のシリカ微粒子の濃度は50～92重量%になる。重要なことは、第一製法又は第二製法で得られる樹脂組成物中のシリカ微粒子と有機高分子との重量%比率を、41/59～79/21に制御することである。樹脂組成物中のシリカ微粒子の重量%と有機高分子の重量%比を41/59～79/29の上記範囲にすれば、樹脂製ウィンドウの表層のシリカ微粒子の濃度は50～92重量%になる。

【0051】尚、第一製法又は第二製法で得られる樹脂組成物中のシリカ微粒子と有機高分子の比率を41/59～79/21にするためには、第一の製法において用いるシリカ微粒子と有機高分子との比率を41/59～79/21にすればよく、一方、第二の製法においては重合中添加するシリカ微粒子の量と重合せしめるモノマー量との比率を41/59～79/21とする。

【0052】更に、表層を特に高硬度とし、高い曲げ強度および高い曲げ弾性率を有する樹脂製ウィンドウをするため、本発明の樹脂製ウィンドウにおいては、最表層にシリカ濃度50～92重量%を有し、該シリカ濃度が中心方向に漸減する濃度勾配を有するように構成される。

【0053】このようなシリカ濃度勾配を有する樹脂製ウィンドウを製造するためには、まず前記の如くシリカ微粒子と有機高分子との比率が41/59～79/21の樹脂組成物を溶剤に希釈して樹脂溶液を調製し、得られた樹脂溶液を透明樹脂板に塗布し、18～25℃の雰囲気温度でかつ16～32kg/m<sup>2</sup>・時の乾燥速度で乾燥する。

【0054】この場合、乾燥時の温度が18℃未満では、溶剤の蒸気圧が低くなり溶剤の蒸発が遅く、シリカ微粒子が表面層に移動するのに時間がかかり十分なシリカ濃度勾配が得られないうちに、溶液粘度が増加して固化するため、好ましくなく、一方25℃を超えると表面の乾燥が最初に始まり、塗膜の下から溶剤が蒸発する時に気泡が発生することや、シリカ微粒子が表面層に移動する前に表面が乾燥固化するので表面層が高濃度となるシリカ濃度勾配が得られないため不都合である。

【0055】更に、乾燥速度が速すぎる(すなわち、32kg/m<sup>2</sup>・時を超える)場合には、表面層のみが固化し、該表面層のシリカが高濃度とならない。一方、乾燥速度が遅すぎる(すなわち、16kg/m<sup>2</sup>・時未満)場合には、溶剤の蒸発によりシリカ微粒子は対流して表面層に移動するのに時間がかかりすぎ、表面層のみ高濃度となり、シリカ濃度勾配が得られない。

【0056】樹脂組成物を溶解した樹脂溶液を透明樹脂板に塗布する方法としては、例えば前記樹脂溶液に透明樹脂板をディッピングし、一定速度で引上げ塗布する方法、ノズルを使用して透明樹脂板上に流し塗りにて塗布する方法、あるいは、キャストイングする方法、あるいはスピコートにより塗布する方法などを用いることができるが、塗布厚さによって塗布方法を変えることができる。

【0057】以上述べてきたように、透明な非結晶の有機高分子にシリカ微粒子を分散混合し、シリカ濃度勾配を有する樹脂製ウィンドウの製法として、溶剤に分散した可視光線波長以下の、特に10nm～20nm、特に好ましくは5nm～10nmの直径を有する、例えば球形のシリカ微粒子と、溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子とを混合させることにより、または前記シリカ微粒子を非結晶有機高分子の生成過程で混合することにより得られた樹脂組成物を有機溶剤に溶解した樹脂溶液を透明樹脂板に塗布し、所定の雰囲気温度で乾燥速度を所定値内に制御することにより、透明樹脂板の全光線透過率を低減することなく、強度及び剛性向上、熱膨張率低減、表面硬度向上を実現することができる。

【0058】

【実施例】本発明を以下の実施例および比較例により説明する。特記しない限り「部」は「重量部」を意味する。

【0059】実施例1

メタクリル酸メチル100部に過酸化ベンゾイル0.5



部を混合し、90℃に加熱し、メチルエチルケトン溶剤に分散させたシリカ微粒子（粒径10～20nm）を徐々に滴下しながら重合反応させた。約1時間後に凝固用溶剤エタノールを添加し、シリカ微粒子とアクリル樹脂を沈降させ、シリカ微粒子とアクリル樹脂の重量%組成比率が40/60の樹脂組成物を得た。

【0060】得られた樹脂組成物を乾燥して、溶融押出成形により樹脂製ウィンドウ試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ、表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

【0061】この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。表1に示されるように、試験片においてシリカの分散性は特に良好であり、透明性も良好である。これは、試験片を構成する前記樹脂組成物において、シリカ微粒子の粒子表面をポリメチルメタクリレートの重合体が覆っていることに起因する。

#### 【0062】実施例2

メチルエチルケトン溶剤に溶解したポリメチルメタクリレート固形分100部のポリメチルメタクリレート溶液に、メチルエチルケトン溶剤に分散したシリカ微粒子の固形分66.7部のシリカ微粒子（粒径10～20nm）分散液を滴下し、攪拌混合して、凝固用溶剤エタノールで沈降させ、シリカ微粒子とポリメチルメタクリレート樹脂の重量%組成比率が40/60の樹脂組成物を得た。

【0063】得られた樹脂組成物を乾燥して、溶融押出成形により樹脂製ウィンドウ試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

【0064】この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。表1に示されるように、試験片においてシリカの分散性は特に良好であり、透明性も良好である。これは、試験片を構成する前記樹脂組成物において、シリカ微粒子の粒子表面をポリメチルメタクリレートの重合体が覆っていることに起因する。

#### 【0065】実施例3

メチルエチルケトン溶剤に溶解したポリメチルメタクリレート固形分100部のポリメチルメタクリレート溶液に、メチルエチルケトン溶剤に分散したシリカ微粒子の固形分66.7部のシリカ微粒子（粒径100～200nm）を滴下し、攪拌混合して、凝固用溶剤エタノールで沈降させ、シリカ微粒子とポリメチルメタクリレート樹脂の重量%組成比率が40/60の樹脂組成物を得た。

【0066】得られた樹脂組成物を乾燥して、溶融押出成形により樹脂製ウィンドウ試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

【0067】この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。表1に示されるように、試験片においてシリカの分散性は良好であり、透明性も良好である。これは、試験片を構成する前記樹脂組成物において、シリカ微粒子の粒子表面をポリメチルメタクリレートの重合体が覆っていることに起因する。

#### 【0068】実施例4

実施例1で記載した製法と同様の製法で得られた、シリカ微粒子とポリメチルメタクリレート樹脂の重量%組成比率が50/50の樹脂組成物を粉砕機で粉砕して得た粉末100部を、二軸混練押出機械で溶融したポリメチルメタクリレート樹脂10部に混練して、シリカ微粒子とポリメチルメタクリレート樹脂の重量%組成比率が45/55の透明な樹脂ペレットを得た。これを射出成形して樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

【0069】得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

【0070】この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。上記の製法でシリカ微粒子の含有比率の異なる樹脂ペレットを製作して、押出成形で平板を成形し、続いてブロー成形を行いボトルを成形し、それぞれ良好な成形品を得た。

【0071】この実施例4の方法では、シリカ微粒子の粒子表面をポリメチルメタクリレートの重合体が覆っている組成物（シリカ微粒子とポリメチルメタクリレートの重量%比率：50/50）を、実施例1の製法と同様の方法であらかじめ作成し、これを粉砕した粉末は、シリカ微粒子の表面をポリメチルメタクリレート樹脂で覆われているため、二軸混練機で溶融したポリメチルメタクリレート樹脂に混練しても、得られる成形品においてシリカ微粒子の分散が十分であり、透明性が良好である。

#### 【0072】実施例5

実施例1で記載した製法と同様の製法で得られた、シリカ微粒子とポリメチルメタクリレート樹脂の重量%組成比率が60/40の樹脂組成物をメチルエチルケトン溶剤に希釈し、樹脂溶液を調製した。この樹脂溶液を含む溶液槽に、アクリル樹脂板を縦に浸漬して一定速度で引上げ（ディッピング法）、20℃でかつ25～27kg/m<sup>2</sup>・時の乾燥速度で乾燥して両面コート



ウィンドウ試験片を得た。

【0073】得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。また有機シラン系で表面硬化処理をしたアクリル樹脂板より表面硬度の向上を示した。シリカ微粒子の分布は透過電子顕微鏡で観察撮影すると、ウィンドウの厚さ方向に関して、表面から内部中心方向に向かってシリカ濃度が漸減する濃度勾配を有し、最表層が高濃度であって、画像処理により求めた該最表層のシリカ微粒子の濃度は70～80重量%であった。

【0074】この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

#### 【0075】実施例6

実施例1に記載した製法と同様の製法で得られた、シリカ微粒子とポリメチルメタアクリレート樹脂の重量%組成比が60/40の樹脂組成物をメチルエチルケトン溶剤に希釈し樹脂溶液を調製した。この溶液を、アクリル樹脂板にバーコーターで一定速度で塗布（キャスト20  
イング法）し、20℃かつ16～18kg/m<sup>2</sup>・時の乾燥速度で乾燥して片面コート of the 樹脂ウィンドウ試験片を得た。

【0076】得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。また有機シラン系で表面硬化処理をしたアクリル樹脂板より表面硬度向上を示した。シリカ微粒子の分布は透過電子顕微鏡で観察撮影すると、ウィンドウの厚さ方向に関して、表面から内部中心方向に向かってシリカ濃度が漸減する濃度勾配を有し、最表層が高濃度であって、画像処理により求めた該最表層のシリカ微粒子の濃度は70～80重量%であった。

【0077】この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

#### 【0078】実施例7

実施例1に記載した製法と同様の製法で得られた、シリカ微粒子とポリメチルメタアクリレート樹脂の重量%組成比が60/40の樹脂組成物をメチルエチルケトン溶剤に希釈し、樹脂溶液を調製した。この溶液を、アクリル樹脂板を縦にして上方からノズルを一定速度で移動し、フローコートし、20℃でかつ20～22kg/m<sup>2</sup>・時の乾燥速度で乾燥して片面コート of the 樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

【0079】得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。また有機シラン系で表面硬化処理をしたアクリル樹脂板より表面硬度が向上した。シリカ微粒子の分布は透過電子顕微鏡で観察撮影すると、ウィ

ンドウの厚さ方向に関して、表面から内部中心方向に向かってシリカ濃度が漸減する濃度勾配を有し、最表層が高濃度であって、画像処理により求めた該最表層のシリカ微粒子の濃度は70～80重量%であった。

【0080】この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

#### 【0081】実施例8

10 実施例1に記載した製法と同様の製法で得られた、シリカ微粒子とポリメチルメタアクリレート樹脂の重量%組成比が60/40の組成物をメチルエチルケトン溶剤に希釈し樹脂溶液を調製した。この溶液を、アクリル樹脂板の上にスピンコートし、20℃でかつ30～32kg/m<sup>2</sup>・時の乾燥速度で乾燥して、片面コート of the 樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

【0082】得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。また有機シラン系で表面硬化処理をしたアクリル樹脂板より表面硬度向上を示した。シリカ微粒子の分布は透過電子顕微鏡で観察撮影すると、ウィンドウの厚さ方向に関して、表面から内部中心方向にシリカ濃度が漸減する濃度勾配を有し、最表層が高濃度であって、画像処理により求めた該最表層のシリカ微粒子の濃度は70～80重量%であった。

【0083】この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

#### 30 【0084】実施例9

ポリカーボネイト樹脂（日本ジーイープラスチック社製、レキサン131）を塩化メチレン溶液に溶解し、樹脂溶液の濃度を14重量%に調製した。この樹脂溶液にシリカ微粒子（日本アエロジル社製、RX200）を樹脂固形分に対し40重量%となるように必要量添加し、攪拌混合して、消泡剤、カップリング剤を適宜添加し攪拌混合して、透明なシリカ樹脂混合溶液を得た。このシリカ混合樹脂溶液を乾燥して、加熱成形して樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

40 【0085】得られた試験片は、透明性良好で、ポリカーボネイト樹脂単独に比べ、表面硬度向上、曲げ強度曲げ弾性率向上、線膨張係数低下を示した。この試験片で得られた全光線透過率透過電顕でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。表1に示されるように、試験片においてシリカの分散性は特に良好であり、透明性も良好である。これは、試験片を構成する前記樹脂組成物において、シリカ微粒子の粒子表面をポリカーボネートの重合体が覆っていることに起因する。

#### 50 【0086】実施例10

ポリプロピレンオリゴマーをノルマルヘキサンに溶解し、ポリプロピレンオリゴマー樹脂の 14 重量%溶液を調製した。この樹脂溶液にシリカ微粒子（日本アエロジル社製、アエロジル R X 2 0 0）を樹脂固形分に対し 80 重量%となるように必要量添加し、攪拌混合して、消泡剤、カップリング剤等を適宜添加し攪拌混合して、透明なシリカ樹脂混合溶液を得た。このシリカ混合樹脂溶液を乾燥して、樹脂組成物を得た。該樹脂組成物をシンジオタクチックポリプロピレンとニーダー混練機で熔融混練して、シリカ微粒子 40 重量%の組成物を得た。

【0087】この組成物を加熱成形して樹脂製ウィンドウ試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、ポリプロピレン樹脂単独に比べ、表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張係数低下を示した。この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表 1 に示す。表 1 に示されるように、試験片においてシリカの分散性は特に良好であり、透明性も良好である。これは、試験片を構成する前記樹脂組成物において、シリカ微粒子の粒子表面をポリプロピレンの重合体が覆っていることに起因する。

#### 【0088】実施例 11

ポリプロピレンオリゴマーをノルマルヘキサンに溶解し、ポリプロピレンオリゴマー樹脂の 14 重量%溶液を調製した。この樹脂溶液にシリカ微粒子（日本アエロジル社製、アエロジル R X 2 0 0）を樹脂固形分に対し 80 重量%となるように必要量添加し、攪拌混合して、消泡剤、カップリング剤等を適宜添加し攪拌混合して、透明なシリカ樹脂混合溶液を得た。このシリカ混合樹脂溶液を乾燥して、樹脂組成物を得た。該樹脂組成物をシンジオタクチックポリプロピレンとニーダー混練機で熔融混練して、シリカ微粒子 40 重量%の組成物を得た。

【0089】この組成物を加熱成形して試験片を得た。この試験片にシリコーン樹脂の硬化塗膜（HardSil A M、チッソ製）を刷毛塗りで塗布し、溶剤蒸発後、120℃で 30 分加熱硬化して樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

【0090】得られた試験片は、6～8 μm 厚の塗膜が得られ透明性良好で、シンジオタクチックポリプロピレン樹脂のシリカ微粒子混合成形板に比べ、表面硬度向上を示した。この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表 1 に示す。表 1 に示されるように、試験片においてシリカの分散性は特に良好であり、透明性も良好である。これは、試験片を構成する前記樹脂組成物において、シリカ微粒子の粒子表面をポリプロピレンの重合体が覆っていることに起因する。特に、表面に有機シランの化合物のコート層が設けられているため表面硬度が特に良好であ

る。

#### 【0091】実施例 12

メタクリル酸メチル 100 部に重合開始剤ベンゾイルパーオキサイド 0.5 部を加え、これを反応容器の水中に滴下、攪拌し 90℃に加熱した。あらかじめ水に分散した粒径 10～20 nm のシリカ微粒子（スノーテックス C、日産化学製）を反応溶液中に徐々に滴下して、懸濁重合反応を行った。

【0092】反応水溶液の液中に水溶製高分子化合物ポリビニルアルコールを加えることにより、シリカ微粒子とポリメタクリル酸メチルの懸濁を安定にすることができた。約 1 時間後に凝固用溶剤エタノールを添加し、シリカ微粒子とアクリル樹脂を沈殿させ、シリカ微粒子とアクリル樹脂の重量%組成比率 40/60 の樹脂組成物を得た。このシリカ混合樹脂組成物を乾燥して、熱プレス成形して樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

【0093】得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ、表面硬度向上、曲げ強度、曲げ弾性率向上、線膨張係数低下を示した。さらに、加えて芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン）耐溶剤性を改良することが可能となった。

【0094】この試験片で得られた全光線透過率透過電顕でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数、耐有機溶剤性の結果を表 1 に示す。使用するシリカ微粒子は表面に水酸基を有する水系分散のシリカ微粒子で、アクリル樹脂の懸濁重合中に添加して混合することにより得られた樹脂組成物を加熱成形することで、表 1 に示すように、アクリル樹脂単独に比べ、表面硬度向上、曲げ強度、曲げ弾性率向上、線膨張係数低下を示す。加えて芳香族炭化水素の耐溶剤性を改良することが可能である。

#### 【0095】比較例 1

シリカ微粒子（粒径 10～20 nm）の粉末 40 部を、二軸混練押出機械で、熔融したポリメチルメタアクリレート樹脂 60 部と混練すると、微粒子の凝集を生じ、シリカ微粒子とポリメチルメタアクリレート樹脂の重量%比率が 40/60 の不透明な樹脂ペレットが得られた。これを射出成形して樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

【0096】得られた試験片は、透明性不良で、アクリル樹脂単独に比べ表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

【0097】この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表 1 に示す。表 1 に示されるように、試験片に対する透過電子顕微鏡での分散状態は凝集が有り、透明性不良であった。すなわち、比較例 1 に記載する方法では、シリカ微粒子の粉末（40 部）を二軸混練機で熔融したポリメチルメタアクリレート樹脂（60 部）と混練してもシリカ微粒子の表面がポリメチルメタアクリレート樹脂で予め

覆われていないため、分散が不十分となり、微粒子同士の凝集が生じ、凝集した粒子が可視光線波長より大きくなり不透明になった。

#### 【0098】比較例2

メチルエチルケトン溶剤に溶解したポリメチルメタアクリレート溶液にメチルエチルケトン溶剤分散のシリカ微粒子（粒径380～400nmで可視光線波長以上）を滴下し、攪拌混合して、凝固用溶剤エタノールで沈降させ、シリカ微粒子とポリメチルメタアクリレート樹脂の重量%組成比が40/60の樹脂組成物を得た。

【0099】得られた樹脂組成物を乾燥して、加熱成形して樹脂製ウィンドウ試験片を得た。得られた試験片は透明性が悪く、アクリル樹脂単独に比べ表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

#### 【0100】比較例3

ガラス単繊維40部を二軸混練押出機械で、熔融したポリメチルメタアクリレート樹脂60部と混練すると、不透明な樹脂ペレットが得られた。これを射出成形して樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

【0101】得られた試験片は、透明性不良で、アクリル樹脂単独に比べ表面硬度向上、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、表面硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表1に示す。

#### 【0102】比較例4

有機シラン系表面硬化処理剤を溶剤に希釈し溶液を調製した。この溶液槽にアクリル樹脂板を縦に浸漬して一定速度で引上げ、加熱乾燥して両面コート of 樹脂製ウィンドウ試験片を得た。得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ表面硬度向上を示した。

【0103】しかし、シリカ微粒子混合のアクリル樹脂組成物よりも表面硬度は小さい値を示した。この試験片で得られた全光線透過率、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

#### 【0104】比較例5

実施例1に記載した製法と同様の製法で得られた、シリカ微粒子とポリメチルメタアクリレート樹脂の重量%組成比が60/40の組成物をメチルエチルケトン溶剤に希釈し溶液を調製した。この溶液槽に、アクリル樹脂板を縦に浸漬して一定速度で引上げ、40℃に加熱乾燥して両面コート of 樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

【0105】得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ、曲げ強度および曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

【0106】また有機シラン系で表面硬化処理をしたアクリル樹脂板より表面硬度向上を示した。シリカ微粒子

の分布は透過電子顕微鏡で観察撮影すると、濃度は60重量%で均一に分散しており、濃度勾配は無かった。この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

#### 【0107】比較例6

実施例1に記載した製法と同様の製法で得られた、シリカ微粒子とポリメチルメタアクリレート樹脂の組成比が40/60の組成物をメチルエチルケトン溶剤に希釈し溶液を調製した。この溶液槽に、アクリル樹脂板を縦に浸漬して一定速度で引上げ、20℃で乾燥して両面コート of 樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

【0108】得られた試験片は、透明性良好で、アクリル樹脂単独に比べ、曲げ強度は同等、曲げ弾性率向上、線膨張率低下を示した。

【0109】シリカ微粒子の分布は透過電子顕微鏡で観察撮影すると、最表層が低濃度であって、画像処理により該最表層のシリカ微粒子の濃度は49重量%であった。表面硬度は、他のシリカ高濃度のアクリル樹脂板に比べ低い。この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

#### 【0110】比較例7

実施例1に記載した製法と同様の製法で得られた、シリカ微粒子とポリメチルメタアクリレート樹脂の重量%組成比が80/20の組成物をメチルエチルケトン溶剤に希釈し溶液を調製した。この溶液槽に、アクリル樹脂板を縦に浸漬して一定速度で引上げ、20℃で乾燥して両面コート of 樹脂製ウィンドウ試験片を得た。

【0111】得られた試験片は透明性が不良で、アクリル樹脂単独に比べ、曲げ弾性率は向上、線膨張率低下を示すが、曲げ強度はやや減少を示した。また有機シラン系で表面硬化処理をしたアクリル樹脂板より表面硬度向上を示した。シリカ微粒子の分布は透過電子顕微鏡で観察撮影すると、最表層が高濃度であって、画像処理により求めた該最表層のシリカ微粒子の濃度は93重量%であった。すなわち、この比較例では、表面硬度は良好であるが透明性が不十分な樹脂製ウィンドウが得られた。

【0112】この試験片で得られた全光線透過率、透過電子顕微鏡でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨張係数の結果を表2に示す。

#### 【0113】参考例1～3

ポリメチルメタアクリレート樹脂（アクリペットVH 三菱レーヨン製）ポリカーボネート樹脂（レキサン131、日本ジーイープラスチック製）及びポリプロピレン樹脂（チッソポリプロ汎用、チッソ石油化学社製）を各々単独で成形した樹脂製ウィンドウ試験片の全光線透過率透過電顕でのシリカ微粒子の分散状態、ロックウェル

硬度、曲げ強度、曲げ弾性率、線膨脹係数、耐有機溶剤性の結果を表1に示す。

【0114】但し、実施例1～2、比較例1～7及び参考例1～3中の評価方法は、次の方法により測定した。

#### 全光線透過率

ヘイズメーター (HM-65 村上色彩研究所製) で測定した。

#### ロックウエル硬度

ロックウエル硬度計 (Mスケール) で測定した。

#### 曲げ強度、曲げ弾性率

オートグラフ (DCS-10T 島津製作所製) で測定した。

#### 線膨脹係数

熱機械測定装置 (TMA120C セイコー電子工業製) で測定した。

#### 【0115】透過電子顕微鏡での分散状態

ウインドウ試験片を厚さ方向に切断し、切断面を透過電子顕微鏡 (H-800 日立製作所製) を使用し、倍率80000倍に拡大し、写真撮影し、直径約1ミリに拡大

される粒子1個、1個が凝集せず、分散している状態を観察した。

#### 【0116】シリカ最表層濃度

ウインドウ試験片を厚さ方向に切断し、切断を透過電子顕微鏡 (H-800 日立製作所製) を使用し、倍率80000倍に拡大し、表面層から深さ方向へと、順次、写真撮影した。写真には粒子は黒色の円を呈し、アクリル樹脂は白色を呈することから、画像処理により、黒色円の総和面積を求めて、粒子濃度を求めた。

#### 10 【0117】耐溶剤性

ウインドウ試験片表面にベンゼン、トルエン、キシレンを各々1滴滴下後、25℃×24時間後の艶ひけ、膨潤など外観変化の有無を目視で観察した。

#### 【0118】シリカ微粒子の直径の測定方法

ウインドウ試験片を電子顕微鏡で高倍率にして写真撮影し、複数個測定して、一定の幅で表示した。なお、市販品は、以下のものを用いた。

#### 【0119】

【表1】

シリカ微粒子の直径 (nm)	商 品 名	メーカ ー	備 考
5～10	アエロジル RX200	日本アエロジル	非常に微細な 粒子 (粉末)
10～20	スノーテックス MEK-ST	日産化学	シリカ表面に -CH <sub>3</sub> 基
10～20	スノーテックス C	日産化学	シリカ表面に -OH基

#### 【0120】

30 【表2】

製造方法	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	参考例1	参考例2	参考例3
重合用のモノマー	メチルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	メチルメタクリレート	—	—	—	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート
溶解用ポリマー	—	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	—	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート	メチルメタクリレート
表面処理剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シリカ微粒子直径 (nm)	10~20	10~20	100~200	10~20	5~10	5~10	5~10	5~10	10~20	380~400	ガラス短繊維	—	—	—
全充填率 (%)	92	92	90	90	92	90	90	92	84	80	60	93	92	90
充填剤の種類	特良好	特良好	良好	良好	特良好	特良好	特良好	特良好	特良好	特良好	特良好	—	—	—
ロックウェル硬度 (HRA)	115	115	115	115	97	100~110	110~120	115	105	105	105	100	77	70~80
曲げ強度 (MPa)	120	120	120	120	110	55~60	55~60	120	120	120	130	110	92	30~45
曲げ弾性率 (GPa)	3250	3250	3250	3250	3200	3000	3500	3250	3220	3220	3500	3200	2350	1200~1700
熱膨張係数 (1/℃)	$4.5 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$5.7 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$	$15 \sim 20 \times 10^{-5}$
耐薬品性 23℃ 24時間	—	—	—	—	—	—	—	○	—	—	—	×	—	—
								○	—	—	—	×	—	—
								○	—	—	—	×	—	—

○は硬化なし、×は硬化あり

【0121】

40

【表3】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
製造方法	ディッピング	キャスト	フローコート	スピンコート	ディッピング	ディッピング	ディッピング	ディッピング
表面処理剤	—	—	—	—	有機シラン化合物	—	—	—
全光線透過率 (%)	91	91	91	91	92	90	90	85
シリカ微粒子直径 (nm)	10~20	10~20	10~20	10~20	シリカ微粒子の添加無し	10~20	10~20	10~20
透過電顕でのシリカ微粒子の分散状態	最表面高濃度濃度勾配有り	最表面高濃度濃度勾配有り	最表面高濃度濃度勾配有り	最表面高濃度濃度勾配有り	—	濃度勾配無し	最表面濃度低濃度勾配有り	最表面高濃度濃度勾配有り
シリカ最表面濃度(重量%)	70~80	70~80	70~80	70~80	—	60	49	93
ロックウェル硬度 (Mスケール)	120	120	120	120	110	105	103	120
曲げ強度 (MPa)	125	125	125	125	110	115	110	100
曲げ弾性率 (MPa)	3300	3300	3300	3300	3200	3220	3210	3300
線膨張係数 (1/℃)	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-5}$	$4.4 \times 10^{-5}$

## 【0122】

【発明の効果】本発明の樹脂製ウィンドウは、溶剤に分散した可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子と溶剤に溶解した透明な非結晶の有機高分子とを混合すること、または前記シリカ微粒子を非結晶有機高分子の生成過程で混合することにより得られた樹脂組成物を加熱成形して成るように製造されるものであり、可視光線波長よりも小さい微粒子は凝集することなく、透明な非結晶の有機高分子（透明樹脂）に良好に分散する。

【0123】このため、本発明の樹脂製ウィンドウは、透明樹脂の光線透過率を低減することなく、透明樹脂単独に比べて、強度及び剛性の向上、熱膨張率の低減、表面硬度の向上の効果を奏する。

【0124】更に本発明の他の樹脂製ウィンドウは、上

記樹脂組成物を溶剤に溶解して、透明樹脂板に塗布し、溶剤の蒸発速度を一定に制御することにより、シリカ微粒子の濃度勾配を最適化するように製造したものであり、透明樹脂の光線透過率を低減することなく更に強度及び剛性の向上、熱膨張率の低減、表面硬度の向上の効果を奏する。

【0125】更に、前記樹脂組成物を用いて、射出成形、押出成形、ブロー成形により上記の特性を有する成形品を得ることが可能である。

【0126】無機ガラスの車のウィンドウは周囲を機械加工で仕上げる必要があるが、特に射出成形でウィンドウを成形すると、周囲の加工は不必要で生産性は向上する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 K 3/36

C 0 8 K 3/36

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

25/04

25/04

33/00

33/00

69/00

69/00

101/00

101/00

// B 2 9 C 45/00

B 2 9 C 45/00

47/00

47/00

49/00

49/00

B 2 9 K 105:32



(14)

特開平 1 1 - 3 4 3 3 4 9

503:04

B 2 9 L 31:30